

学校编码: 10384
学号: 20520061152018

分类号_____密级_____
UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

阵列电极技术研究钢筋在混凝土中宏观
腐蚀电池与微观腐蚀电池相互作用

Investigation on Interaction of Corrosion Macrocell and
Microcell of Reinforced Steel in Concrete by an Array
Electrode Technique

李兰强

指导教师姓名: 林昌健 教授

专 业 名 称: 应用化学

论文提交日期: 2009 年 8 月

论文答辩时间: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 8 月

Investigation on Interaction of Corrosion Macrocell and
Microcell of Reinforced Steel in Concrete by an Array Electrode
Technique



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Engineering

By

Lan-Qiang Li

Directed by

Prof. Chang-jian Lin

Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Xiamen University

August, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
 第一章 绪 论.....	 1
1.1 引言.....	1
1.2 混凝土中钢筋腐蚀.....	2
1.2.1 钢筋混凝土结构.....	2
1.2.2 混凝土中钢筋腐蚀	3
1.3 混凝土中钢筋腐蚀检测技术.....	5
1.4 阵列电极技术的发展	9
1.5 本课题的研究意义和设想.....	11
参考文献	13
 第二章 8×8 阵列电极测量钢筋/混凝土界面腐蚀电位的分布	 21
2.1 引言.....	21
2.2 实验.....	21
2.2.1 阵列电极的制备	21
2.2.2 混凝土样品的制备	22
2.2.3 阵列电极的测量	22
2.3 结果与讨论.....	24
2.4 结论.....	28
参考文献.....	29

第三章 一维阵列电极法研究钢筋在混凝土中的腐蚀过程.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 实验.....	30
3.2.1 一维阵列电极的制备	30
3.2.2 混凝土试样的制备	31
3.2.3 实验方法	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 腐蚀电位的变化	32
3.3.2 腐蚀宏电池测量	33
3.3.3 腐蚀微电池作用	34
3.3.4 腐蚀宏电池与微电池的关系	36
3.4 结论.....	38
参考文献.....	39
 第四章 11×11 阵列电极同时测量钢筋/混凝土界面电位与电流密度分	 41
布.....	41
4.1 引言.....	41
4.2 实验.....	41
4.2.1 阵列电极的制备	41
4.2.2 混凝土样品的制备	42
4.2.3 阵列电极的测量	42
4.3 结果与讨论.....	44
4.3.1 腐蚀电位分布	44
4.3.2 宏观腐蚀电流分布	48

4.3.3 宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池的相互作用	51
4.4 结论	53
参考文献	54
 第五章 钢筋在混凝土中宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池的相互作用	 55
5.1 引言	55
5.2 实验	55
5.2.1 阵列电极的制备	55
5.2.2 混凝土样品的制备	56
5.2.3 阵列电极的腐蚀电化学测量	56
5.3 结果与讨论	57
5.3.1 腐蚀电位	57
5.3.2 宏观腐蚀电池电流	57
5.3.3 微观腐蚀电池电流	60
5.3.4 电化学交流阻抗值的分布	63
5.4 结论	65
参考文献	66
 作者攻读硕士学位期间发表与交流论文	 68
致谢	69

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
 Chapter 1 Introduction	 1
1.1 Introduction	1
1.2 Corrosion of reinforced steel in concrete	2
1.2.1 Reinforced concrete structure.....	2
1.2.2 Corrosion of reinforced steel in concrete	3
1.3 Techniques for detecting the corrosion of steel in concrete.....	5
1.4 Development of array electrode technique	9
1.5 Objective and Main Contents of the dissertation	11
References	13
 Chapter 2 Monitoring corrosion potential distribution on the interface of steel/concrete by using 8×8 array electrode.....	 21
2.1 Introduction	21
2.2 Experimental.....	21
2.2.1 Preparation of array electrode	21
2.2.2 Preparation of concrete specimen.....	22
2.2.3Set-up for measurement of array electrode	22
2.3 Results and discussion.....	24
2.4 Summary	28
References	29

Chapter 3 Study on corrosion of reinforced steel in concrete by using single-dimensional array electrode30

3.1 Introduction	30
3.2 Experimental.....	30
3.2.1 Preparation of single-dimensional array electrode	30
3.2.2 Preparation of concrete specimen	31
3.2.3 Set-up for experimental	31
3.3 results and discussion.....	32
3.3.1 Corrosion potential	32
3.3.2 Corrosion macrocell	33
3.3.3 Corrosion microcell	34
3.3.4 The relationship between corrosion macrocell and microcell	36
3.4 Summary	38
References	39

Chapter 4 Monitoring corrosion potential and current density distribution at the interface of steel/concrete by using 11×11 array electrode41

4.1 Introduction	41
4.2 Experimental.....	41
4.2.1 Preparation of array electrode	41
4.2.2 Preparation of concrete specimens	42
4.2.3 Set-up for measurement of array electrode	42
4.3 Results and discussion.....	44
4.3.1 The distribution of corrosion potential	44
4.3.2 The distribution of macrocell current	48
4.3.3 The interaction between corrosion macrocell and microcell	51

4.4 Summary	53
References	54

Chapter 5 The interaction between macrocell and microcell of reinforcing steel in concrete55

5.1 Introduction	55
5.2 Experimental.....	55
5.2.1 Preparation of array electrode	55
5.2.2 Preparation of concrete specimen.....	56
5.2.3 Set-up for measurement of array electrode	56
5.3 Results and discussion.....	57
5.3.1 Corrosion potential	57
5.3.2 Current of macrocell.....	57
5.3.3 Current of microcell	60
5.3.4 Electrochemical impedance spectroscopy distribution	63
5.4 Summary	65
References	66

Selected publications and conference presentations.....68

Acknowledgements69

摘 要

钢筋腐蚀是造成钢筋混凝土结构过早失效的首要因素,是当今世界腐蚀科学迫切需要解决的重大问题。由于混凝土相是典型的多尺度不均一体系,混凝土中钢筋腐蚀过程总是表现为宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池共存、交互影响,使得钢筋在混凝土中的腐蚀行为尤为错综复杂。当前,原位直接跟踪研究混凝土中钢筋宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池反应过程及相互作用机理,仍是腐蚀科学家面临的一个难题和挑战。

鉴于钢筋在混凝土中腐蚀的电化学本质,本文发展了阵列电极技术,并结合传统电化学方法,原位检测了钢筋在混凝土中宏观腐蚀电池的发生、发展过程,考察了宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池的特征,探讨了宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池的相互作用及其影响因素。主要研究进展有:

(1) 发展了阵列电极技术,包括一维 10 电极、二维 4×4 电极, 8×8 电极及 11×11 电极,将钢筋表面分割成若干空间位置固定、相互绝缘且电极面积确定的区域,通过导线耦合和计算机快速控制、自动寻址模拟钢筋混凝土腐蚀体系,并结合其它电化学技术对不同位置的电极进行测量,成功地实现了原位直接跟踪观测混凝土中钢筋腐蚀过程局部腐蚀的发生、发展过程。

(2) 通过测量阵列电极的各个微电极电偶电流、腐蚀电位等,获得了钢筋表面腐蚀电位和电偶电流分布图。结果表明,当钢筋/混凝土界面化学环境发生变化时,钢筋表面钝化膜局部溶解破坏,钢筋腐蚀开始发生。由于钢筋/混凝土界面电解质环境的不均一性,宏观腐蚀电池与微观腐蚀电池总是同时存在、相互影响、相互作用。宏观腐蚀电池的形成及相互作用,可促进钢筋的局部腐蚀过程,也可能影响微观腐蚀电池的平衡状态,造成微观腐蚀电池作用减弱。宏观腐蚀电池的电流分布与腐蚀电位有密切关系。

(3) 宏观腐蚀电池电流对邻近区域必然产生一定程度的极化作用,受到阴极极化作用的区域其微观腐蚀电池的作用受到抑制。对微电极极化电阻和交流阻抗测量表明,当微电极断开,宏观腐蚀电池作用消失后,阴极区易发生腐蚀。

关键词: 阵列电极; 宏观腐蚀电池; 微观腐蚀电池; 钢筋混凝土

ABSTRACT

Corrosion of reinforcing steel is a main reason for the premature degradation of reinforced concrete structures, which has been a serious problem to be urgently resolved in field of corrosion science and protection engineering in modern society. Because of the multiphases, inhomogeneity and occlusion of concrete medium, the corrosion macrocell and microcell always coexist and interact during the corrosion process of reinforced steel in concrete, which results in extremely complexity and unpredictability of corrosion behavior. At present, in situ measurements of corrosion progress of reinforcing steel in concrete and the interaction between macrocell and microcell is still a difficult and challenge task to the corrosion scientists.

According to the electrochemical principle for corrosion of reinforcing steel in concrete, an array electrode technique as a novel electrochemical method has been developed in this work. Combining with traditional electrochemical methods, the progress of initiation and propagation for macrocell corrosion of reinforced steel in concrete has been in situ followed. The characters of corrosion macrocell and microcell, their interaction and influencing factors have been investigated based on the in situ measurement of the array electrode technique. The main research progress can be listed as follows:

(1) Various array electrodes which is of 10 electrodes in one dimension, 4×4 , 8×8 and 11×11 electrodes in two dimensions with matrix arrangement and insulation each other was developed to simulate reinforced steel in concrete by coupling total microelectrode. The electrochemical measurements of various array electrodes in concrete in 3% NaCl solution were carried out. The initiation and propagation of localized corrosion of reinforced steel in concrete were in situ followed and investigated.

(2) The corrosion potential and galvanic current density distribution maps were obtained by measurement of array electrode. It was proved that passive film of reinforcement locally damaged and corrosion occurred when the high alkaline

environment was destroyed at the interface of steel/concrete. The macrocell and microcell of corrosion coexist and interact between each other in concrete structure were featured due to the high inhomogeneity and serious occlusion. The macrocell accelerates localized corrosion, by through destroying the steady state of original corrosion microcell and furthermore weakens the effect of corrosion microcell. The galvanic current distribution of macrocell is in good agreement with the images of corrosion potential.

(3) Cathodic regions were protected by the cathodic current from vicinity macrocell, and its corrosion behavior was restrained. But the corrosion may quickly occur in these areas when the cathodic polarization was vanished because the coupling with anodic regions was interrupted, which was proved by the measurements of polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy for each individual array electrode.

Keywords: Array electrode; Macrocell; Microcell; Reinforced steel in concrete.

第一章 绪论

1.1 引言

自 19 世纪波特兰水泥问世以来,钢筋混凝土很快成为主要的建筑材料,广泛应用于各种建筑工程结构。一般而言,钢筋混凝土结构具有坚固、耐久、服役期内的使用性能、力学性能稳定等优点。然而,由于设计不当、施工质量不高、原材料选择不正确、服役环境条件苛刻化等原因,造成了钢筋混凝土结构的过早破坏失效的现象普遍存在。

钢筋混凝土结构过早失效的主要原因之一是混凝土中钢筋的腐蚀^[1,2]。美国是世界上最发达的国家之一,工业化过程较早,混凝土结构遭受钢筋腐蚀破坏的问题仍然十分严重^[3]。1991 年美国交通运输研究委员会(Transportation Research Board)在其所作的关于撒除冰盐成本报告中指出,由于氯盐诱发的钢筋腐蚀破坏,用于桥面的修复费用每年约为 5 千万至 2 亿美元,用于桥基的修复费用每年约为 1 亿美元,用于多层停车场的修复费用每年约为 5 千万至 1 亿 5 千万美元。在英国,大多数现代钢筋混凝土结构基础设施建造于 20 世纪的 60~70 年代,钢筋腐蚀造成经济损失的严重性发现得比美国晚。尽管如此,1989 年英国国家公路局(Highway Agency)估计,仅英格兰、威尔士二岛,由撒盐除冰诱发的钢筋腐蚀对公路桥梁造成的破坏,经济损失就达 6.165 亿英镑,折合人民币约 80 亿元,而这些被统计的桥梁仅占英国桥梁的 10%。中东地区,温暖潮湿的海洋性气候和含盐的地下水,大大加剧了混凝土中钢筋腐蚀的严重程度。由于严酷的腐蚀环境条件,混凝土浇筑后养护难度大,使混凝土后期强度不高,更加速了钢筋腐蚀。因此这一地区的钢筋混凝土结构服役寿命明显比较短^[4,5]。

混凝土中钢筋腐蚀所造成的经济损失已成为许多发达国家在基础设施建设中所面临的最大问题之一^[6]。但在许多发展中国家,由于其大量钢筋混凝土结构的基础设施建成较晚,钢筋腐蚀造成的严重后果尚未完全、充分地暴露出来,对其经济建设的不利影响尚不十分突出,所以,这一问题尚未引起这些国家有关部门和建筑行业的高度重视。

我国作为一个发展中国家，大规模的基础设施建设始于 80 年代后期，如大吨位的深水海港码头、以三峡、小浪底为代表的大型水利电力工程、高速公路网、城市立交桥、豪华宾馆、商厦、高层居民住宅楼等。由于钢筋腐蚀引起的混凝土结构的破坏是一潜伏期较长的隐患性病害，致使这一问题的严重性未能引起足够的重视。近期修建的一些钢筋混凝土结构设施，如北京、天津的一些立交桥，虽然投入使用的时间不长，撒盐除冰雪的次数也不如英、美北部地区那样频繁，但仍暴露出日益严重的钢筋腐蚀破坏现象，有的甚至不得不花费巨资进行修补。更为严重的是，哈尔滨—大庆的高速公路，建成后投入使用仅 5 年，钢筋混凝土就出现了顺筋胀裂，层裂和剥落^[4]。

钢筋腐蚀对钢筋混凝土结构性能的影响主要体现在三个方面^[7,8]：首先，钢筋腐蚀直接使钢筋截面减小，从而使钢筋的承载力下降，极限延伸率减少；其次，钢筋腐蚀产物的体积比钢筋的体积大得多(一般可达原体积的 2~4 倍)，膨胀应力可使混凝土发生顺筋开裂，造成结构的强度和耐久性降低，同时混凝土裂纹的产生为环境中的侵蚀性物种渗透到钢筋表面提供了通道，又可进一步促进钢筋腐蚀的快速发展；其三，钢筋锈蚀导致钢筋与混凝土之间的粘结力明显下降。混凝土中钢筋腐蚀属于电化学腐蚀，由于钢筋/混凝土体系的复杂性和特殊性，使得钢筋在混凝土中的腐蚀机理与一般裸金属的腐蚀相比有其特殊性。因此发展合适的钢筋混凝土腐蚀研究方法，探索混凝土中钢筋腐蚀机理和防护技术，不仅具有重要的科学意义，而且还有十分重要的经济和社会意义。

1.2 混凝土中钢筋腐蚀

1.2.1 钢筋混凝土结构

广义的讲，混凝土是由胶凝材料、骨料和水按照适当的比例配合、拌制的混合物料，经硬化而成的人造石材，属于人造宏观非均质复合材料^[9]。其基体组分为水泥水化后的水泥石，增强组分为骨料和钢筋，用于提高抗压和抗拉性能，另外，还有水和其它外加剂。

在土木工程混凝土结构中最常用的凝胶材料是硅酸盐水泥，又称波特兰水泥。其主要成分为：硅酸三钙（ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ）、硅酸二钙（ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ）、铝酸三钙（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、铁铝酸四钙（ $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）等。加水搅拌后，发生水化反

应,生成的水化产物有:水化硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、水化铝酸三钙($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水化铁酸钙($4\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$)等,结合一定级配的骨料如砂、砾石、碎石或其它惰性材料和钢筋,形成一种复杂的多相混合物。通常情况下,由于混凝土介质属高碱性环境,钢筋处于稳定的钝化状态,不会发生腐蚀。这是因为在混凝土微孔和微裂缝中,具有一定的孔隙液,而孔隙液中含有强碱性的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,其 pH 值为 12.5 甚至更高^[10]。在这样高碱性环境中,钢筋表面会自动生产一层稳定的钝化膜,使钢筋处于钝化态不会发生腐蚀。实际工程中采用的钢筋往往带有高温氧化皮和铁锈,这些氧化物在混凝土环境中迅速会被破坏,随后钢筋发生钝化。但当某些因素使得维持钢筋钝态的条件发生变化时,钢筋就可能发生腐蚀破坏^[11]。

1.2.2 混凝土中钢筋腐蚀

混凝土中钢筋的腐蚀本质上是一个电化学过程^[12],可看作大量不同尺度腐蚀电池的集合体,混凝土基体则可看作一种具有固体支架的特殊电解液。钢筋表面上成分和微观结构不同各个的区域,则分别作为众多微观电池的阳极或阴极。一旦环境中侵蚀性物种(如 H_2O 、 Cl^- 、 O_2 、 CO_2 等),通过扩散、毛细管虹吸或挥发等作用而透过混凝土层到达钢筋表面并破坏其钝化膜后,就建立了钢筋在混凝土中发生电化学腐蚀的必要条件。腐蚀过程阳极和阴极反应式如下:

阳极反应



阴极反应



阳极区生成的 Fe^{2+} 向周围孔隙液深处扩散、迁移,阴极区生成的 OH^- 通过混凝土孔隙中的电解质扩散到阳极区,与阳极附近的 Fe^{2+} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,俗称“褐锈”。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可被 O_2 进一步氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水后变成疏松、多孔的“红锈” Fe_2O_3 。若 O_2 不足, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化不很完全,会有部分形成“黑锈” Fe_3O_4 ^[13,14]。

混凝土为钢筋提供了物理和化学的双重保护,一方面可以部分阻挡侵蚀性介质与钢筋的直接接触,另一方面混凝土孔隙液的高碱性维持了钢筋表面的钝态。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库